

不同偶联剂对空心玻璃微球/酚醛复合泡沫
塑料界面性能的影响

汪波 黄赤 黄志雄 张景洁

(武汉理工大学材料科学与工程学院 特种功能材料技术教育部重点实验室 武汉 430070)

摘要 以不同种类的偶联剂对空心玻璃微球表面改性, 改性后的微球填充酚醛树脂制备了酚醛复合泡沫塑料。研究了空心微球改性前后的表面性能和酚醛复合泡沫塑料的弯曲强度、断裂韧性以及动态力学性能的变化。结果表明: 经过偶联剂处理后的空心微球, 降低了空心微球之间的团聚, 增加了表面疏水性, 改善了与基体间的相容性和界面性能, 提高了复合材料的各项性能。不同种类偶联剂中, 钛酸酯偶联剂以物理缠结的方式同酚醛基体聚合物链连接, 硅氧烷偶联剂除部分与甲酚醛中的羟甲基有化学键合作用, 大部分仍以物理缠结为主, 戊二醛和硅氧烷协同改性通过形成缩醛结构将微球与基体连接起来, 因此, 在酚醛基复合材料中以戊二醛和硅氧烷偶联剂协同改性的效果最为明显。

关键词 复合材料, 界面性能, 表面改性, 空心玻璃微球, 戊二醛

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2016)03-0209-11

Effect of Different Coupling Agents on Interfacial Properties
of Hollow Glass Microsphere/Phenolic Syntactic Foams

WANG Bo HUANG Chi HUANG Zhixiong* ZHANG Jingjie

(Key Laboratory of Advanced Technology for Special Functional Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Manuscript received August 1, 2015; in revised form September 29, 2015.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: 13807180447, E-mail: zhixiongh@whut.edu.cn

ABSTRACT Hollow glass microspheres (HGM) are modified with different types of coupling agents. Phenolic syntactic foams are prepared by introducing the modified hollow glass microspheres into phenolic matrix. The interaction between HGM and phenolic matrix, as well as the flexural strength, fracture toughness, and dynamic mechanical properties of phenolic syntactic foams were then studied. Results showed that the graft of coupling agent onto the surface of HGM could reduce the agglomeration of HGM in the phenolic matrix, enhance the compatibility of HGM with phenolic matrix and the hydrophobicity of HGM, resulting in a good comprehensive property of phenolic syntactic foams. Among various types of coupling agents of γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), di(dioctylpyrophosphato) ethylene titanate (NDZ-311), and glutaraldehyde (GA), the long chains on the surface of NDZ311 grafted HGM may interact with polymer chains of PF matrix through Vander Waals forces and physical entanglement of molecular chains; For the case of APTES-HGM, when the particles are immersed in resol phenolic, a few hydroxymethyl-group could react with amino group to form chemical bonding, the physical entanglement of molecular chains dominates the linkage between filler and matrix; In syntactic foams containing GA modified HGM, the aldehyde group could react with phenolic resin monomers and form acetal linkage with resin matrix.

KEY WORDS composite, interfacial properties, surface modification, hollow glass microsphere, glutaraldehyde

空心玻璃微珠(HGM)是一种性能优异的无机填料, 广泛应用于复合材料中, 具有各向同性、低密度、防潮和较小的热导率等特点。酚醛树脂(PF)由于其热稳定好、残炭率高、结构完整性和耐溶剂性好, 仍

然是非常重要的技术材料^[1-3]。在PF基体中引入HGM形成闭孔结构, 使酚醛复合材料泡沫具有高比强度和优良的保温隔热性能。这些性能使酚醛复合泡沫材料在许多领域中是不可替代的, 特别是在轻质材料, 航空领域和 underwater 浮力材料。

无机颗粒作为聚合物基复合材料中一种重要的填料, 其赋予了复合材料多种独特的性能, 但在聚

2015年8月1日收到初稿; 2015年9月29日收到修改稿。

本文联系人: 黄志雄, 教授

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.433

合物基复合材料体系中,无机填料与聚合物基体极性相差较大,相容性较差,树脂基体对填料表面浸润状态不好,界面粘结力较弱^[4-6]。另外,在复合材料制备过程中团聚的填料在基体中分散不均匀,影响了材料的力学、光学、热学以及电学等一系列性能。所以,对于无机填料的表面处理是十分必要的。作为无机粒子最常用的改性方法,偶联剂广泛应用于制备聚合物基复合材料,在各种类型的表面改性剂中,硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂是最常用的。硅烷偶联剂主要处理硅酸盐类无机填料,能改善无机填料与聚合物之间的相容性,使无机填料稳定地分散在聚合物基体中^[7-15]。钛酸酯偶联剂是通过烷基的水解,钛酸酯与粒子表面的羟基反应形成共价键,接枝在表面的有机单分子层有效减少了粒子之间的团聚,提高了粒子在基体中的分散性^[16-18]。由于醛基与蛋白质有较强的键合作用能形成共价键,戊二醛广泛应用于生物医学以及生物化学等领域。经过端氨基硅烷偶联剂和戊二醛的多重处理,在玻璃微珠表面键合形成了亚胺基团,对水溶液中的重金属离子有很好的吸附作用。除与硅烷偶联剂协同处理外,戊二醛也可单独偶联处理填料,使其表面带有醛基功能基团,改性后的填料粒子与酚醛基体的亲和性以及界面结合作用得到明显改善,从而有效提高了复合材料的综合性能^[19,20]。尽管戊二醛作为化学交联剂在生物化学领域应用较多,但其作为偶联剂应用于聚合物基特别是酚醛基复合材料却鲜有报道。

本文为了探讨不同偶联剂处理对酚醛基复合材料性能的影响,研究了多种改性微球的表面性能及其酚醛复合泡沫性能。

1 实验方法

1.1 实验原料

采用的原料和试剂: 甲阶酚醛树脂 PF-7011-1,

河北成丰树脂化工有限公司; 空心玻璃微球 S60HS, 密度 0.6 g/cm^3 , 平均粒径 $30 \mu\text{m}$, 美国 3M 公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷, 武汉晨矽化学有限公司; 双(二辛基焦磷酸酰氧基)乙撑钛酸酯, 南京曙光化工集团有限公司; 戊二醛, 国药集团化学试剂有限公司; 对甲苯磺酸, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司; 异丙醇, 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸盐缓冲液, 博士德生物工程有限公司; 脱模剂, 上海派信复合材料有限公司。

1.2 微球改性及复合泡沫制备过程

将 98% 浓硫酸与 30% 双氧水按体积比 3:1 配制成人鱼溶液, 加入空心玻璃微球浸泡 30 min 用以除去微球表面杂质并增加其表面羟基含量, 处理后的微球用蒸馏水稀释至溶液呈中性, 抽滤后放入烘箱 80°C 干燥备用。

将 3.0 g 羟基化处理的空心微球加入 100.0 mL 乙醇水溶液中(无水乙醇与蒸馏水按体积比 9:1 混合), 加冰醋酸调解 PH 值, $V_{\text{乙醇水溶液}}:V_{\text{醋酸}}=5:1$, 超声搅拌至微球分散均匀, 滴加一定量 KH-550 硅烷偶联剂(微球质量分数的 3%), 40°C 搅拌 4 h 后过滤用蒸馏水清洗微球, 放置在真空干燥箱内 80°C 干燥 4 h, 微球标记为 HGM-APTES。类似的, 微球经戊二醛处理(10 mL 25% 戊二醛溶液加入 90 mL 磷酸盐缓冲液, 3.0 g 羟基化处理的空心微球浸入搅拌)和钛酸酯处理(3.0 g 羟基化处理的空心微球加入 100.0 mL 异丙醇中, 滴加微球质量分数 1% 的钛酸酯偶联剂)后水洗过滤并干燥, 记为 HGM-GA 和 HGM-NDZ311。硅烷化的微球再用戊二醛处理(10 mL 25% 戊二醛溶液加入 90 mL 磷酸盐缓冲液, 3.0 g 羟基化处理的空心微球浸入搅拌)水洗干燥, 记为 HGM-APTES-GA。四种改性空心玻璃微球改性原理如图 1 所示。

四种改性后的微球以 20% 的体积分数分步添加

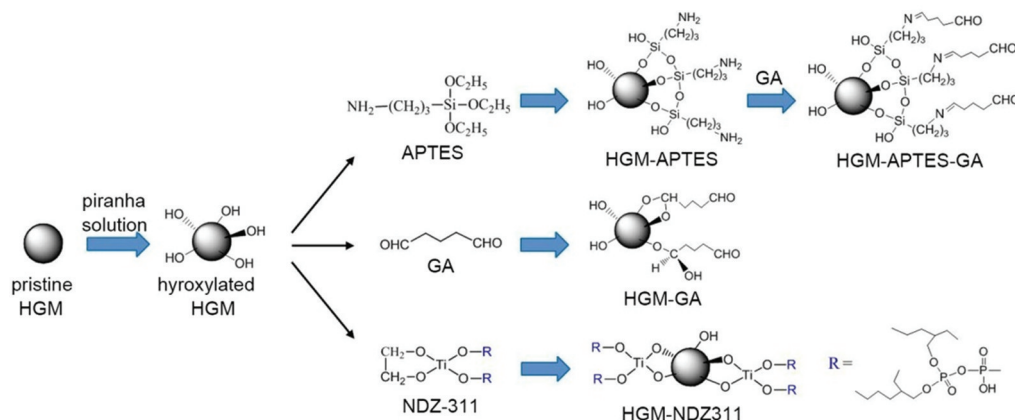


图1 空心微球表面改性原理图

Fig.1 The mechanism of surface modification of HGM

至酚醛树脂中搅拌混合均匀,脱泡后加入一定量的对甲苯磺酸(酚醛树脂质量分数的5%),待混合充分后将浆料浇铸至不锈钢模具中,放置于烘箱中按室温4 h, 40℃/10 h, 60℃/8 h, 80℃/6 h, 100℃/4 h, 120℃/2 h逐步升温固化。作为对比,未处理的空心微球也以相同体积分数填充酚醛树脂并按同样工艺固化。

1.3 微球表面特性及其复合泡沫性能

采用美国 Thermo Nicolet 公司 Nexus 6700 型傅里叶红外光谱仪测定改性前后微球的红外光谱,分辨率 4 cm⁻¹,扫描范围 4000~400 cm⁻¹。

采用 JC2000A 型静态接触角测量仪测微球改性前后表面接触角。用双面胶带将微球粘在载玻片上,去离子水滴加至粉体表面,每组测至少 5 个不同位置,取其平均值。

采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观测改性前后微球表面形貌,加速电压 25 kV。采用 QUANTA 450 型扫描电子显微镜观测不同酚醛泡沫的界面形貌。

采用 RGM 4100 型万能试验机三点弯曲模式测定复合泡沫的弯曲强度和断裂韧性 K_{IC} 。弯曲试验样条尺寸按照 GB/T 2567-2008 浇注为 80 mm×15 mm×4 mm,测试时跨度为 60 mm,加载速率为 2 mm/min。断裂韧性试验单边切口样条采用非标尺寸 80 mm×8 mm×4 mm 并只选取在试验过程中满足平面应变条件的结果,切口长度为试样高度的 0.45~0.55 倍,厚度不超过试样高度的 0.015 倍,测试时跨度为试样高度的 4 倍,加载速率为 1 mm/min,断裂韧性按下式^[42]计算:

$$K_{IC} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \frac{6\left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{ 1.99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W} \right) \left[2.15 - 3.93 \frac{a}{W} + 2.7 \left(\frac{a}{W} \right)^2 \right] \right\}}{(1 + 2 \frac{a}{W})(1 - \frac{a}{W})^{\frac{3}{2}}} \quad (1)$$

$$1 < \frac{W}{B} < B, S = 4W \quad (2)$$

$$a, B, (W-a) \geq 2.5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (3)$$

式中, σ_y 为屈服强度, F 为最大应力, B 为试样厚度, W 为试样高度, a 为预制裂纹长度, S 为测试跨距,弯曲强度和断裂韧性结果均以五次测试平均值为准。

采用 DMA/SDTA861e 型动态机械热分析仪测定复合泡沫的热机械性能,温度范围 50~250℃,升温速率 2℃/min,频率为 1 Hz,试样尺寸为 4 mm×10 mm×20 mm。

2 结果与讨论

2.1 不同偶联剂处理后的微球表面性能

图2表征了空心微球表面化学基团的变化情况,所有的空心微球在 466、798、1078 cm⁻¹ 三处均有较为明显的吸收峰,分别对应 Si-O-Si 键的弯

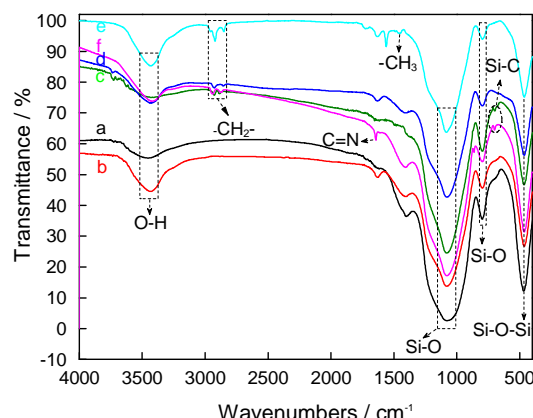


图2 不同空心微球的FT-IR 光谱

Fig.2 FT-IR spectra of (a) pristine HGM, (b) hydroxylated HGM, (c) HGMAPTES, (d) HGM-GA, (e) HGM-NDZ311, (f) HGM-APTES-GA

曲振动、Si-O 键的对称伸缩振动和非对称伸缩振动^[21, 22],表明空心玻璃微球的主要成分为 SiO₂。对比曲线 a 和 b,在 3433 和 1631 cm⁻¹ 两处吸收峰的增强表明了空心微球在经食人鱼溶液处理后表面羟基含量有所增加,其与偶联剂分子中所含羟基或醛基通过脱水或亲电取代反应生成共价键,使得改性后的空心微球表面羟基含量有所下降,相应的羟基吸收峰在 3433 和 1631 cm⁻¹ 两处强度减小^[23]。曲线 c-f 中 2800 和 2980 cm⁻¹ 之间的双峰对应亚甲基的伸缩振动,曲线 e 中 2960 和 1463 cm⁻¹ 两处吸收峰分别对应甲基的伸缩振动和非对称弯曲振动^[24-26],亚甲基和甲基特征峰的出现说明了偶联处理后微球表面有机分子链的存在。KH-550 处理后的红外光谱中在 700 cm⁻¹ 附近出现的弱峰为 Si-C 键的伸缩振动,曲线 f 中 1642 cm⁻¹ 处的尖峰为 C=N 键的振动吸收。由此可知,改性后微球表面普遍存在的烷基初步表明了偶联剂分子已经连接至微球表面。

图3为不同类型微球的接触角,相比原始粉末,经食人鱼溶液处理后微球表面清洁度以及羟基含量有所增加,使得羟基化后的微球粉体表现出相对的亲水性,从而使其表面接触角有略微减小,由 49.5°减小到 41°^[27]。在改性后,四种微球接触角均大幅增加,这是由于偶联处理后微球表面有机分子链的接入使得微球表面自由能降低疏水性增加^[28, 29]。从图 c 和 d 可知,戊二醛改性后的微球表面因为醛基极性基团的存在,采用戊二醛偶联处理会使微球表面比硅氧烷改性的表面更加亲水。在钛酸酯以及硅氧烷-戊二醛协同改性的两组微球中,其表面存在的长碳链使得两者疏水性明显提高,接触角相应变大。微球亲水

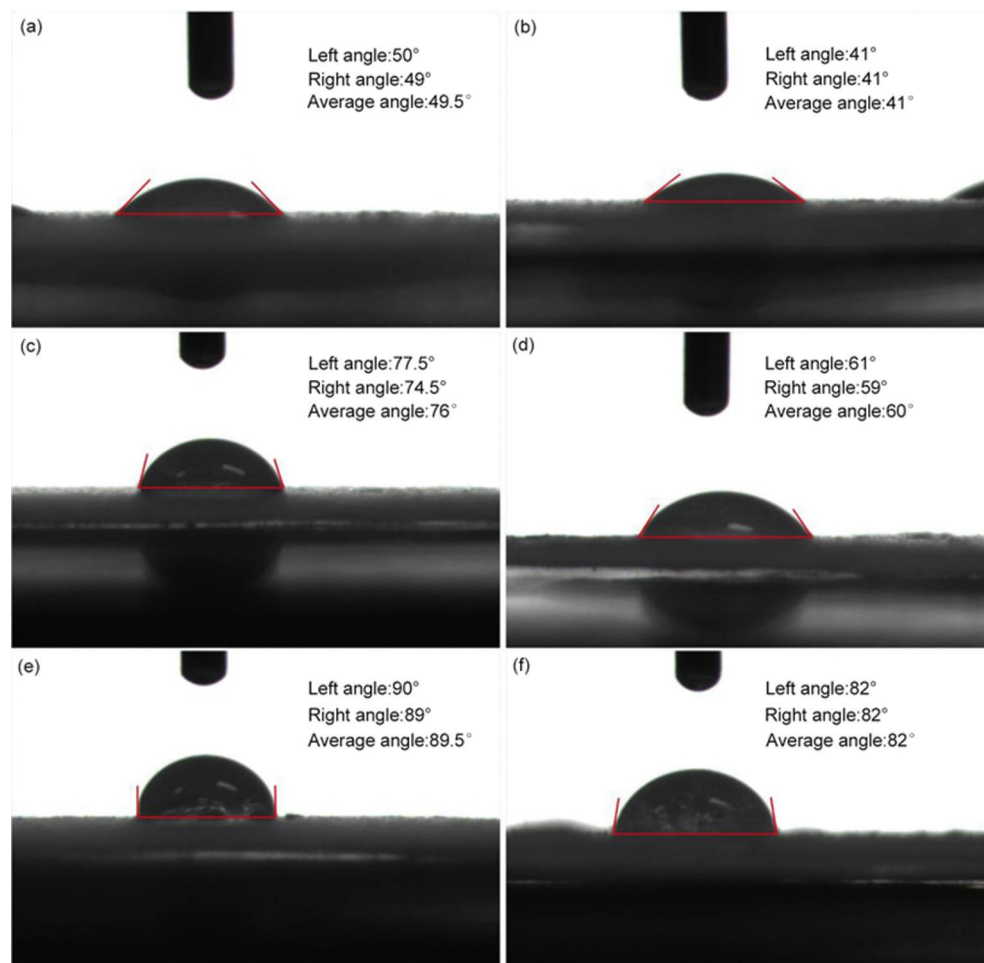


图3 不同空心微球的接触角

Fig.3 Contact angle images of (a) pristine HGM, (b) hydroxylated HGM, (c) HGM-APTES, (d) HGM-GA, (e) HGM-NDZ311, (f) HGM-APTES-GA

性与偶联剂有密切关系,其中以钛酸酯以及硅氧烷-戊二醛协同改性的两组微球最为明显。无论是钛酸酯分子中复杂的支链还是硅氧烷-戊二醛协同改性过程中生成的席夫碱结构都使微球表面连接了长碳链,长烷基基团的存在能够有效降低微球颗粒的整体极性从而提高微球的疏水性。通过微球亲水性的变化可知,偶联处理后的微球表面疏水性会相应增加,此有利于降低微球粒子之间的团聚提高微球和酚醛基体之间的相容性。

图4为不同空心微球的表面微观形貌图,改性前的微球表面非常光滑圆润,改性后的微球由于偶联剂分子链的引入使其表面存在大量的斑点和凸起,让微球表面变得粗糙,增加了微球颗粒的表面积。当填充到酚醛树脂中时,偶联剂分子层有助于同基体形成稳定的过渡表层提高复合材料的界面性能。结合微球的红外光谱、亲水性以及扫描电镜分析可知,四种不同的改性方法均已将相应偶联剂分

子连接到微球表面。

2.2 不同表面处理的微球/酚醛复合材料的力学性能

图5给出了不同酚醛泡沫在断裂韧性测试后的断面SEM图,图中未经改性处理的微球在基体中相互紧贴聚集成团,导致了微球在酚醛基体中的不均匀分布,并且大部分包覆在树脂基体中的微球明显被剥离出断面,反映了微球与基体之间较弱的界面粘结性能。在经过不同偶联剂改性处理后,微球在酚醛基体中的团聚现象得到明显改善,这是因为键合在微球表面的偶联剂分子链能够部分的占据在邻近微球的间隙中,产生排斥体积和空间位阻效应,有利于微球颗粒之间相互分离^[30]。

图6列出了不同种类酚醛复合泡沫的弯曲强度以及断裂韧性,在弯曲应力-应变曲线中,不同改性微球填充的复合泡沫都没有表现出绝大部分树脂出现的非线性变化,在弹性区呈现明显的线性变化趋势,应力应变曲线表现出典型的脆性断裂行为,应力值达到最高点后,应力迅速下降至零,这表明所有的

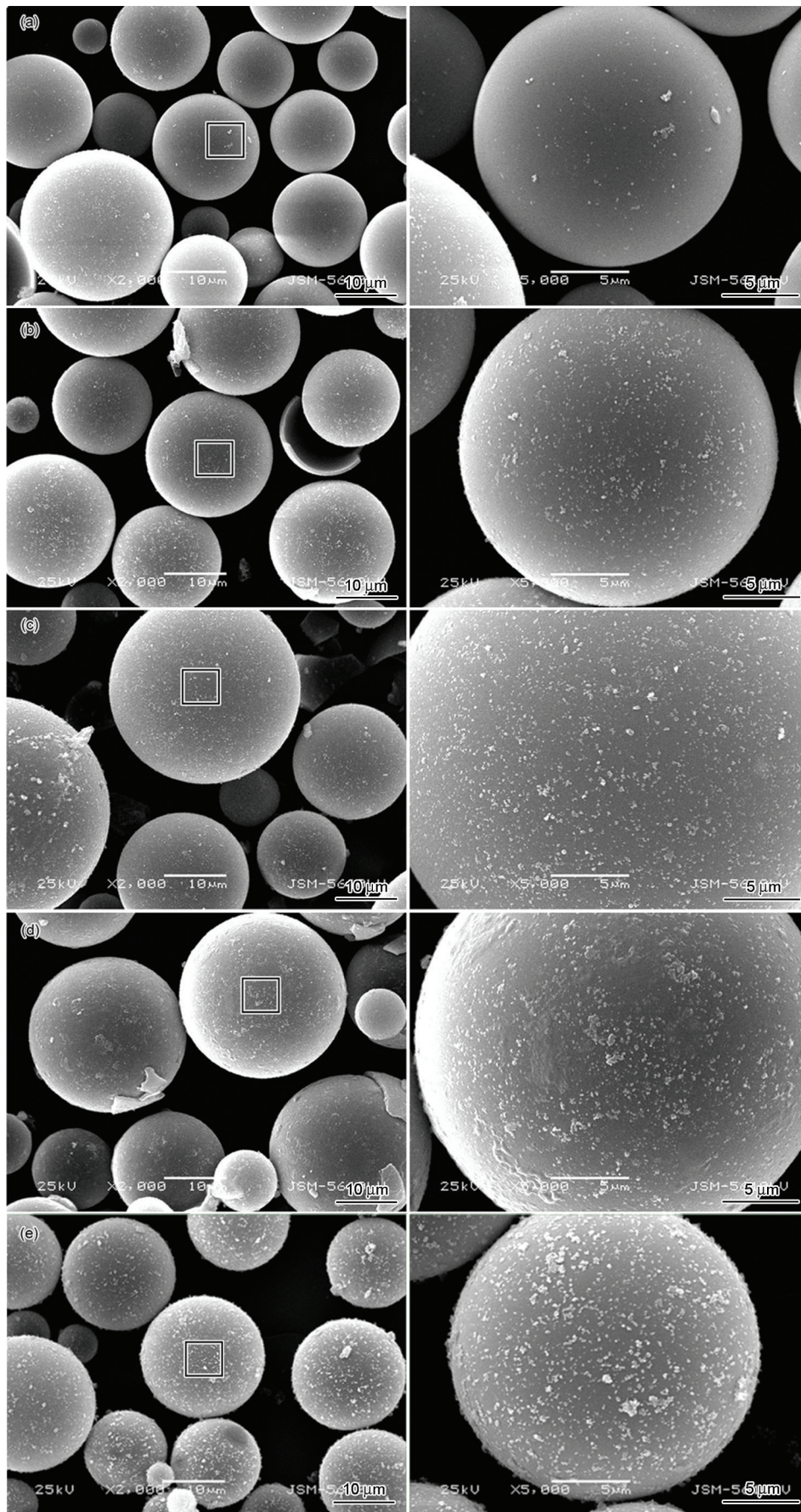


图4 不同空心微球的表面形貌SEM像

Fig.4 SEM images of (a) pristine HGM, (b) HGM-APTES, (c) HGM-GA, (d) HGM-NDZ311, (e) HGM-APTES-GA

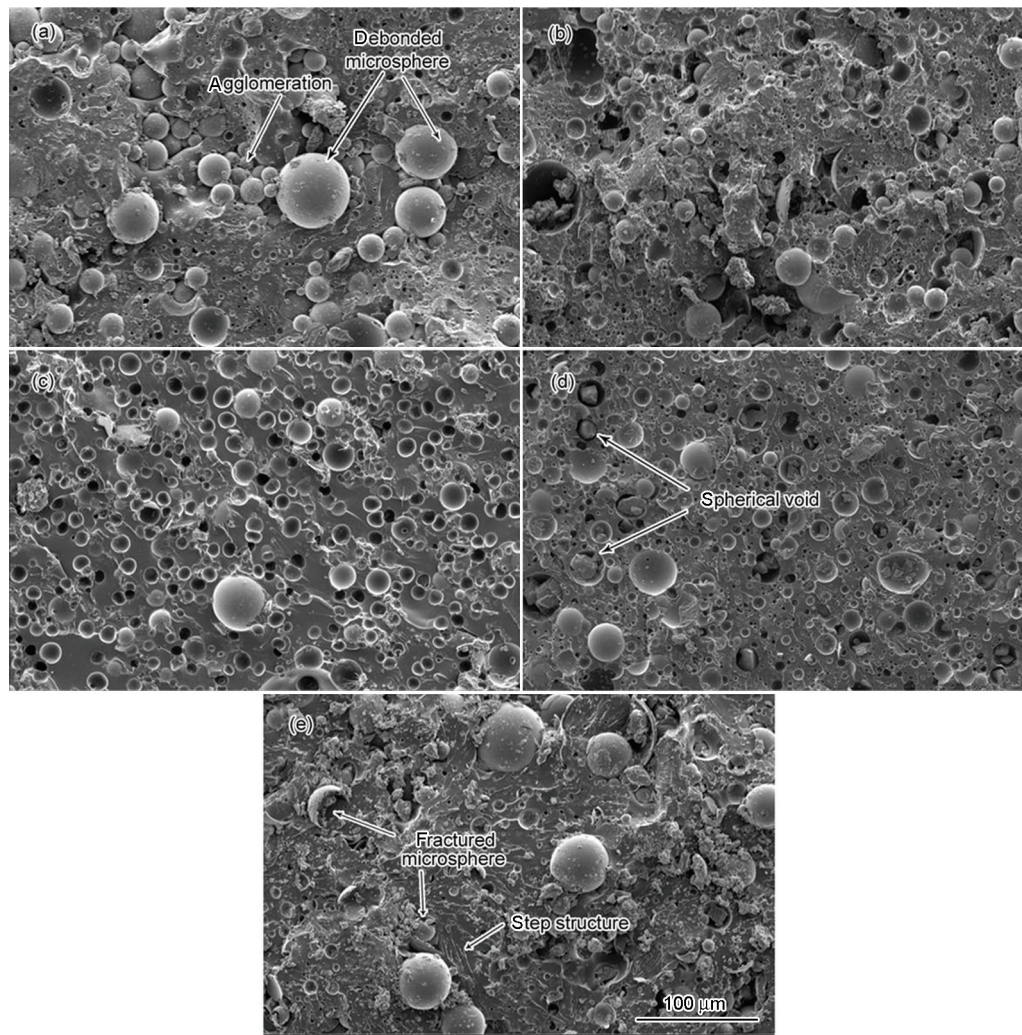


图5 复合泡沫断裂韧性测试试样断面SEM像

Fig.5 SEM images of the fracture surface of various syntactic foams after fracture toughness tests, containing (a) pristine HGM, (b) HGM-APTES, (c) HGM-GA, (d) HGM-NDZ311, (e) HGM-APTES-GA

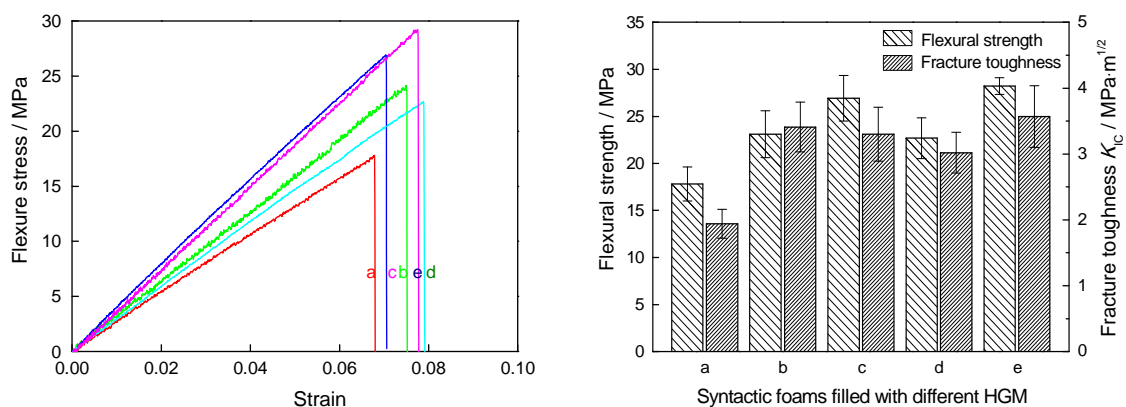


图6 复合泡沫的弯曲应力-应变曲线、弯曲强度以及断裂韧性

Fig.6 Flexure stress-strain curves (Left), Flexural strength and fracture toughness (Right) of phenolic syntactic foams filled with (a) pristine HGM, (b) HGM-APTES, (c) HGM-GA, (d) HGMNDZ311, (e) HGM-APTES-GA

酚醛复合泡沫材料都以典型的脆性断裂模式破坏失效。除了酚醛树脂本身的三维体型结构外,刚性无机粒子空心玻璃微球的引入也导致了复合

泡沫的脆性破坏。改性后微球填充的复合泡沫无论是破坏失效时的弯曲应力还是应变对比原始微球填充的复合泡沫均有相当程度的增加,

HGM-APTES 和 HGM-NDZ311 填充的复合泡沫弯曲强度提高了 29.69% 和 27.33%, 以 HGM-GA 和 HGM-APTES-GA 填充的复合泡沫弯曲强度提高最为显著, 达到了 51.12% 和 58.42%。类似的变化趋势也体现在复合泡沫断裂韧性上, 弯曲强度和断裂韧性的大小直接受材料界面性能的影响。复合泡沫内部存在的空气孔及基体树脂与微球的界面, 在材料承受载荷时会引发许多裂纹, 这些裂纹只有极少一部分能够最终发展成大裂纹并导致试样断裂。同时, 树脂与微球间的不良界面在材料承受载荷时, 也会发展成大裂纹并最终导致试样断裂。在裂纹扩展过程中, 材料承受的载荷由基体通过界面传递至填充的微球, 微球与基体间相容性较差, 界面结合力较弱, 基体树脂与微球存在间隙(图 7a), 当裂纹传播至微球与基体的界面时, 这些间隙会扩大裂纹, 导致微球的剥离同时使材料的破坏断裂变得更加容易^[31]。同时微球团聚使树脂基体泡孔分布不均, 材料力学性能下降。经过表面改性后, 微球与基体间的相容性得到了很大提高, 尽管 HGM-APTES、HGM-NDZ311 这两种微球与基体接触紧密, 还是有部分细微的小间隙存在于局部区域(图 7b 和 d), 使得仍然有少量微球在载荷条件下被剥离出树脂基体, 这一现象可以从图 5b 和 d 中断面上被剥离微球残留的部分球形孔洞得到证实。图 7c 和 e 中, 经戊二醛偶联处理过的微球很好地嵌入在树脂基体中, 观察不到界面上有任何间隙的存在, 微球和基体间良好的粘结性有效的限制了基体中聚合物链的运动, 阻碍了裂纹的传播, 迫使裂纹向不同的位面发展从而形成阶状结构, 其作为新的界面相能够在材料断裂过程中吸收大量的能量^[32]。当裂纹到达复合泡沫界面时, 界面粘结强的泡沫断面会存在破碎的微球, 这是因为界面的破坏需要大量的能量, 这些载荷能量超过了空心微球的承受范围。由图 5e 所示, 微球碎片和阶状结构同时存在于硅氧烷-戊二醛协同改性微球的复合泡沫断面, 这是硅氧烷-戊二醛协同改性微球填充酚醛复合泡沫弯曲强度和断裂韧性提高显著的原因。

2.3 不同表面处理的微球/酚醛复合泡沫的动态力学性能

复合泡沫储能模量和损耗因子随温度的变化如图 8 所示。储能模量作为材料的一般特性, 其随温度变化的曲线可分为三个特有区域, 分别为玻璃区、转变区和橡胶区。图中所有复合泡沫的储能模量均

随着温度的增加而逐渐减小, 在温度上升至转变区时, 聚合物基体分子链段的协同运动使得储能模量急剧下降^[33, 34]。当温度超过 200℃ 时, 曲线进入橡胶区, 所有复合泡沫的储能模量稳定在一个非常低的数值几乎没有变化。改性后的微球与酚醛基体间界面性能的提高允许了界面相传递更多的应力, 使材料在低温玻璃区表现出更大的刚性, 相应的储能模量有所增加^[35, 36]。

在图 8b 中, 复合泡沫的损耗因子在低温段相对稳定并在玻璃化转变区增大至峰值。HGM-APTES、HGM-GA、HGM-NDZ311、HGM-APTES-GA 四种改性微球填充的复合泡沫 T_g 由对比样的 176.8℃ 分别提高到 178.8℃、181.7℃、179.6℃、185.2℃, 这是因为增强的界面性能阻碍了基体分子链段的自由运动, 使玻璃化转变温度向高温方向偏移^[37]。由于酚醛基体的刚性, 五种复合泡沫损耗因子的峰值保持在相对较低的值(约 0.1), 从局部放大图中可以看到改性后的酚醛泡沫 $\tan\delta$ 峰值略微减小, 特别是戊二醛改性的两组复合泡沫。这是因为空心玻璃微球的引入使得材料在简谐振动中应力承载量加大, 然而仅有一小部分在界面处通过产生应变而消散, 夹具振动过程中材料的应变能主要在基体和界面相损耗, 界面作用越强, 能量耗散越小, 损耗因子相应降低^[38-40]。

2.4 改性微球与酚醛基体的相互作用机理

结合上述各测试结果可知, 经过表面偶联处理过的空心玻璃微球不仅在酚醛基体中的分散性得到了提高, 而且两者间的界面粘结也相应增强。特别是采用戊二醛处理的 HGM-GA 和 HGM-APTES-GA 两种微球填充酚醛树脂制备的复合泡沫在力学性能上提高显著。界面性能的好坏主要由微球与酚醛基体的连接方式有关, 如图 9 所示, HGM-NDZ311 表面的长碳链与基体的聚合物链通过范德华力和物理缠结连接在一起。对 HGM-APTES 而言, 固化前甲阶酚醛中存在羟甲基部分的与微球表面端氨基反应形成化学键连接, 在固化过程中羟甲基被大量消耗, 因而分子链间的物理缠结仍然是主要连接方式。在戊二醛改性的酚醛泡沫中, 微球表面的端醛基同酚醛基体亲和性好并且可以形成缩醛结构, 相比硅氧烷和钛酸酯偶联剂, 戊二醛将微球与基体间的界面连接方式从简单的物理混溶变成牢固的化学键合, 起到类似分子桥的作用将微球与基体连接起来^[32, 41]。

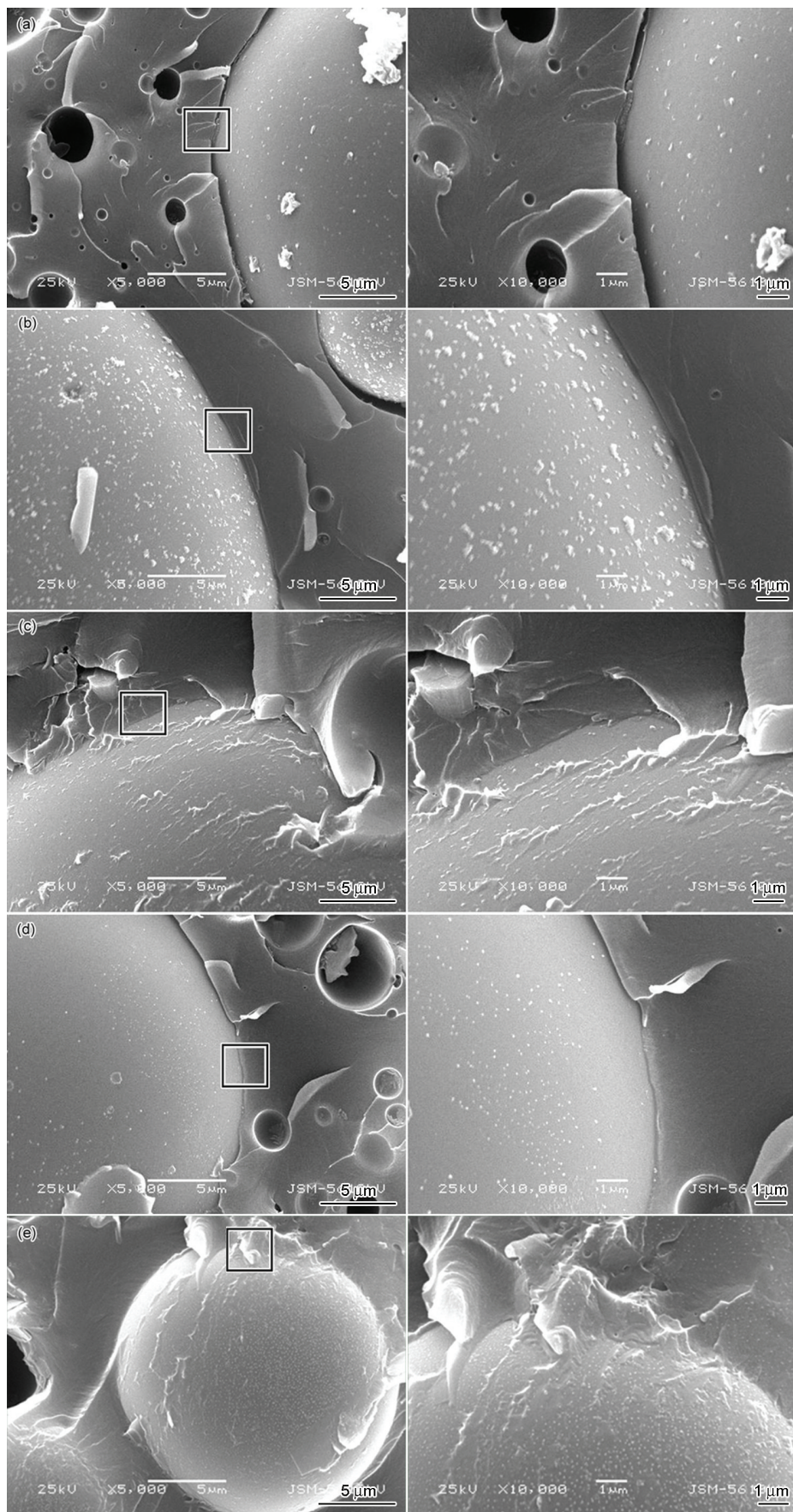


图7 复合泡沫弯曲试样断面SEM像

Fig.7 SEM images of interface state between PF matrix and (a) pristine HGM, (b) HGM-APTES, (c) HGM-GA, (d) HGM-NDZ311, (e) HGM-APTES-GA

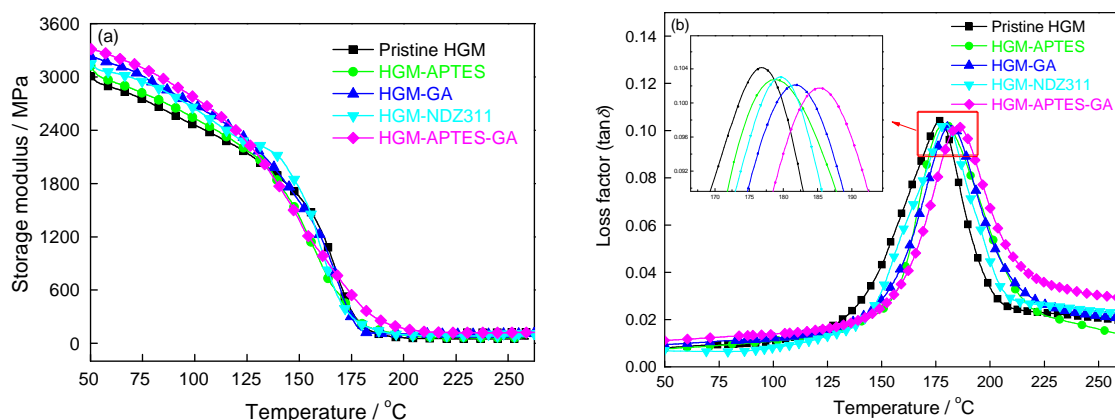


图8 复合泡沫储能模量和损耗因子随温度的变化

Fig.8 Temperature dependence of storage modulus (a) and loss factor (b) for phenolicsyntactic foams filled with various HGM

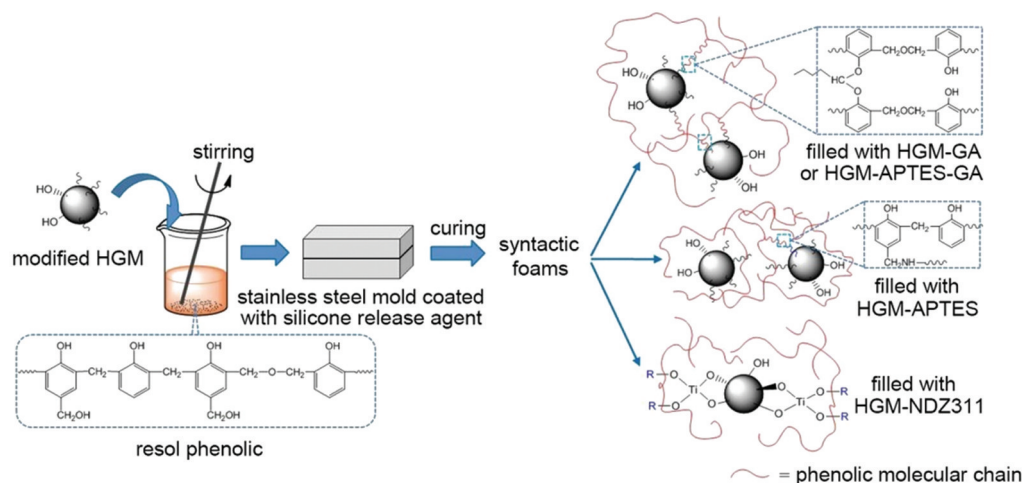


图9 改性微球与酚醛基体相互作用示意图

Fig.9 The schematic diagram of interaction between modified HGM and PF matrix

3 结 论

1. FTIR 和 SEM 结果表明, 经过表面偶联处理后的空心微球增加了其表面亲油性, 改善了与基体树脂间的相容性和界面性能, 有利于复合材料性能的提高, 其中经戊二醛和硅氧烷协同改性的微球填充酚醛制备的酚醛复合泡沫塑料的弯曲强度和断裂韧性提高的最为明显。

2. 受空心微球与酚醛基体界面粘结性能的影响, 改性后的微球/酚醛复合泡沫塑料的储能模量有所增加, 玻璃化转变温度向高温方向略微偏移, 损耗因子相应降低。DMA 结果表明不同种类偶联剂中, 戊二醛和硅氧烷协同改性的微球同酚醛基体之间界面性能最好。

3. 分析了不同偶联剂改性的空心微球同酚醛树脂基体之间的相互作用机理。其中钛酸酯偶联剂以物理缠结的方式同酚醛基体聚合物链连接, 硅氧烷

偶联剂除部分与甲阶酚醛中的羟甲基有化学键合作用, 大部分仍以物理缠结为主。戊二醛和硅氧烷协同改性后的微球同酚醛基体相容性好, 并且通过形成缩醛结构将微球与基体连接起来。在酚醛基复合材料中, 戊二醛更适合作为偶联剂改性无机填料。

参 考 文 献

1. N. Tsubokawa, A. Kogure, Y. Sone, Grafting of polyesters from ultra-fine inorganic particles: copolymerization of epoxides with cyclic-acid anhydrides initiated by COOK groups introduced onto the surface, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, **28**, 1923(1995)
2. C. B. Murray, D. Norris, M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdSe (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 8706(1993)
3. N. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, Charge separation and transport in conjugated polymer/semiconductor nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity, *Physical Review B*, **54**, 17628(1996)

- 4 S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic - inorganic nanocomposites- A review, *Progress in Polymer Science*, **38**(8), 1232(2013)
- 5 M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, K. Friedrich, Structure-property relationships of irradiation grafted nanoinorganic particle filled polypropylene composites, *Polymer*, **42**(1), 167(2001)
- 6 G. Kickelbick, Concepts for the incorporation of inorganic building-blocks into organic polymers on a nanoscale, *Progress in Polymer Science*, **28**(1), 83(2003)
- 7 M. Sabzi, S. M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, *Progress in Organic Coatings*, **65**(2), 222(2003)
- 8 C. X. Wang, H. Y. Mao, C. Wang, S. H. Fu, Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **50**(21), 11930(2011)
- 9 M. J. Owen, Coupling agents: chemical bonding at interfaces. *Adhesion Science and Engineering*, **2**, 403(2002)
- 10 Y. K. Guo, M. Y. Wang, H. Q. Zhang, The surface modification of nanosilica, preparation of nanosilica/acrylic coreshell composite latex, and its application in toughening PVC matrix, *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, 2671(2008)
- 11 H. Gun-Young, J. K. Soo, Effect of coupling agents on thermal, flow, and adhesion properties of epoxy/silica compounds for capillary underfill applications, *Powder Technology*, **230**, 145(2012)
- 12 T. L. Truong, A. Larsen, B. Holme, S. Diplas, F. K. Hansen, J. Roots, S. Jorgensen, Dispersibility of silane-functionalized alumina nanoparticles in syndiotactic polypropylene, *Surface and Interface Analysis*, **42**(6-7), 1046(2010)
- 13 X. Shen, S. Gui, B. Lin, Surface organic modification of Fe₃O₄ nanoparticles by silane-coupling agents, *Rare Metals*, **25**(SI), 426(2006)
- 14 S. R. Ma, L. Y. Shi, X. Feng, Graft modification of ZnO nanoparticles with silane coupling agent KH570 in mixed solvent, *Journal of Shanghai University*, **12**, 278(2005)
- 15 I. Motoyuki, S. Nobuhiro, L. Wuled, K. Hidehiro, Surface modification of BaTiO₃ particles by silane coupling agents in different solvents and their effect on dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **352**(1-3), 88(2009)
- 16 L. Zhang, M. Zhong, H. L. Ge, Surface modification of zinc oxide nanorods for potential applications in organic materials, *Applied Surface Science*, **258**(4), 1551(2011)
- 17 Z. F. Tang, G. J. Cheng, Y. S. Chen, X. H. Yu, H. L. Wang, Characteristics evaluation of calcium carbonate particles modified by surface functionalization, *Advanced Powder Technology*, **25**(5), 1618(2014)
- 18 N. S. K. Naga, S. Minashree, N. Lana, K. Kamaljit, M. Sushanta, Optimization and characterization of biomolecule immobilization on silicon substrates using (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and glutaraldehyde linker, *Applied Surface Science*, **305**, 522(2014)
- 19 L. Zhang, J. Ma, Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbon microsphere/phenolic resin syntactic foam, *Composites Science and Technology*, **70**(8), 1265(2010)
- 20 M. H. Choi, B. H. Jeon, I. J. Chung, The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites, *Polymer*, **41**(8), 3243(2000)
- 21 R. Al-Oweini, H. El-Rassy, Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and Si(OR)₃ precursors, *Journal of Molecular Structure*, **919**, 140(2009)
- 22 R. K. Goyal, A. S. Kapadia, Study on phenyltrimethoxysilane treated nano-silica filled high performance poly(ether ether ketone) nanocomposites, *Composite Part B*, **50**, 135(2013)
- 23 T. Theppradit, P. Prasassarakich, S. Poompradub, Surface modification of silica particles and its effects on cure and mechanical properties of the natural rubber composites, *Materials Chemistry and Physics*, **148**(3), 940(2014)
- 24 F. Touaiti, P. Alam, M. Toivakka, D. W. Bousfield, Polymer chain pinning at interfaces in CaCO₃-SBR latex composites, *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **527**(9), 2363(2010)
- 25 S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic- inorganic nanocomposites- a review, *Progress in Polymer Science*, **38**(8), 1232(2013)
- 26 Z. Y. Yang, Y. J. Tang, J. H. Zhang, Surface modification of CaCO₃ nanoparticles with silane coupling agent for improvement of the interfacial compatibility with styrene-butadiene rubber latex, *Chalco-genide Lett.*, **10**(4), 131(2013)
- 27 N. S. K. Gunda, M. Singh, L. Norman, K. Kaur, S. K. Mitra, Optimization and characterization of biomolecule immobilization on silicon substrates using (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and glutaraldehyde linker, *Applied Surface Science*, **305**, 522(2014)
- 28 L. Chvátalová, R. Čermák, A. Mráček, O. Grulich, A. Vesel, P. Ponížil, A. Minařík, U. Cvelbar, L. Beníček, P. Sajdl, The effect of plasma treatment on structure and properties of poly(1-butene) surface, *European Polymer Journal*, **48**(4), 866(2012)
- 29 G. J. Cheng, B. Tong, Z. F. Tang, X. H. Yu, H. L. Wang, G. X. Ding, Surface functionalization of coal powder with different coupling agents for potential applications in organic materials, *Applied Surface Science*, **313**, 954(2014)
- 30 M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, K. Friedrich, Structure-property relationships of irradiation grafted nanoinorganic particle filled polypropylene composites, *Polymer*, **42**(1), 167(2001)
- 31 X. Wang, P. P. Wang, Y. Jiang, Q. Su, J. P. Zheng, Facile surface modification of silica nanoparticles with a combination of noncovalent and covalent methods for composites application, *Composites Science and Technology*, **104**, 1(2014)
- 32 L. Y. Zhang, J. Ma, Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbon microsphere/phenolic resin syntactic foam, *Composites Science and Technology*, **70**, 1265(2010)
- 33 S. S. Kelly, T. G. Rials, W. G. Glasser, Relaxation behavior of the amorphous components of wood, *Journal of Materials Science*, **22**, 617(1986)
- 34 V. C. Shunmugasamy, D. Pinisetty, N. Gupta, Viscoelastic proper-

- ties of hollow glass particle filled vinyl ester matrix syntactic foams: effect of temperature and loading frequency, *Journal of Materials Science*, **48**(4), 1685(2013)
- 35 M. S. Islam, S. Hamdan, Z. A. Talib, A. S. Ahmed, M. R. Rahman, Tropical wood polymer nanocomposite(WPNC): The impact of nanoclay on dynamic mechanical thermal properties, *Composites Science and Technology*, **72**, 1995(2012)
- 36 A. Hazarika, M. Mandal, T. K. Maji, Dynamic mechanical analysis, biodegradability and thermal stability of wood polymer nanocomposites, *Composites Part B*, **60**, 568(2014)
- 37 B. John, C. P. Reghunadhan Nair, K. N. Ninan, Effect of nanoclay on the mechanical, dynamic mechanical and thermal properties of cyanate ester syntactic foams, *Materials Science and Engineering A- structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **527**(21-22), 5435(2010)
- 38 H. Essabir, A. Elkhaoulani, K. Benmoussa, R. Bouhfid, F.Z.Arrakhiz, A. Qaiss, Dynamic mechanical thermal behavior analysis of doum fibers reinforced polypropylene composites, *Materials & Design*, **51**, 780(2013)
- 39 M. J. John, R. D. Anandjiwala, Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites, *Composites Part A*, **40**(4), 442 (2009)
- 40 N. A. Bakar, C. Y. Chee, L.C. Abdullah, C. T. Ratnam, N. A. Ibrahim, Thermal and dynamic mechanical properties of grafted kenaf filled poly(vinyl chloride)/ethylene vinyl acetate composites, *Materials & Design*, **65**, 204(2015)
- 41 M. H. Choi, B. H. Jeon, I. J. Chung, The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites, *Polymer*, **41**(9), 3243(2000)
- 42 L. Y. Zhang, J. Ma, Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbonmicrosphere/phenolic resin syntactic foam, *Composites Science and Technology*, **70**, 1265(2010)